

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84106861.2**

22 Anmeldetag: **15.06.84**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 D 249/08**  
**C 07 D 231/12, C 07 D 233/60**  
**C 07 D 235/06, A 01 N 43/64**  
**A 01 N 43/50, A 01 N 43/52**  
**A 01 N 43/56**

30 Priorität: **23.06.83 DE 3322526**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.01.85 Patentblatt 85/1**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Roeser, Karl, Dr.**  
**Muldweg 11**  
**D-6945 Hirschberg(DE)**

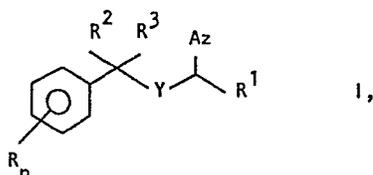
72 Erfinder: **Buschmann, Ernst, Dr.**  
**Georg-Ludwig-Krebs-Strasse 10**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**  
**Sachsenstrasse 3**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**  
**Berliner Platz 7**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**

54 **Fungizide Azolverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung.**

57 Azolverbindung der Formel I,



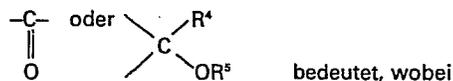
in welcher

R<sub>n</sub> bis zu 5 gleiche oder verschiedene Substituenten bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, ggf. substituiertes Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy oder Wasserstoff,

R<sup>1</sup> einen ggf. verzweigten Alkylrest, einen Cycloalkylrest, einen Cycloalkylalkylrest, einen ggf. substituierten Arylrest, einen ggf. substituierten Aralkylrest, einen ggf. substituierten Aryloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Benzyloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Alkenylrest oder einen ggf. substituierten Alkylrest bedeutet,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Alkyl oder gemeinsam ein Diradikal der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- bedeuten, wobei m für eine ganze Zahl von 2 bis 7 steht,

Az 1-(1,2,4-Triazolyl), 4-(1,2,4-Triazolyl), 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl oder 1-Benzimidazolyl bedeutet,



R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Vinyl oder Allyl und

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl, ggf. subst. Alkenyl, ggf. subst.

Alkylrest oder ggf. subst. Benzyl bedeutet,

die biologisch annehmbaren Salze oder Komplexverbindungen der Verbindungen der Formel I, ein Verfahren und ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I und deren Verwendung in fungiziden Pflanzenschutzmitteln.

Fungizide Azolverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung

Es ist bekannt, Azolverbindungen als Fungizide zu verwenden (DE-OS 30 48 266, EPA 55 833).

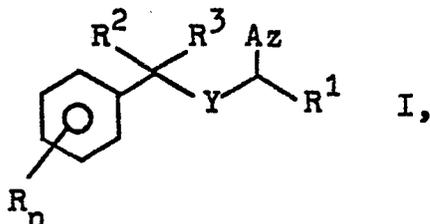
05

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, neue Azolverbindungen anzugeben, die in ihrer Wirksamkeit, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen, den bekannten Verbindungen entweder überlegen sind oder/und beim Auftreten von Resistenzerscheinungen alternativ angewendet werden können.

10

Es wurden neue Azolyilverbindungen der Formel I gefunden

15



in welcher

20  $R_n$  bis zu 5 gleiche oder verschiedene Substituenten bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, ggf. substituiertes Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy oder Wasserstoff,

25  $R^1$  einen ggf. verzweigten Alkylrest, einen Cycloalkylrest, einen Cycloalkylalkylrest, einen ggf. substituierten Arylrest, einen ggf. substituierten Aralkylrest, einen ggf. substituierten Aryloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Benzyloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Alkenylrest oder einen ggf. substituierten Alkynylrest bedeutet,

30  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Alkyl oder gemeinsam ein Diradikal der Formel  $-(CH_2)_m-$  bedeuten, wobei m für eine ganze Zahl von 2 bis 7 steht,

35 Az 1-(1,2,4-Triazolyl), 4-(1,2,4-Triazolyl), 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl oder 1-Benzimidazolyl bedeutet,

40 Y  $-C-$  oder bedeutet, wobei

R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Vinyl oder Allyl und

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl, ggf. subst. Alkenyl, ggf. subst. Alkynyl oder ggf. subst. Benzyl bedeutet.

05

Diese Verbindungen sowie deren pflanzenverträgliche Metallkomplexe und Säureadditionssalze haben meistens eine bessere fungizide Wirkung als die bekannten Fungizide. Mindestens eignen sie sich als gleichwertiger Ersatz bekannter Fungizide zur Bekämpfung resistent gewordener Stämme von Phyto-  
10 pathogenen.

In der Formel I bedeuten beispielsweise:

R Halogen (Fluor, Chlor, Brom oder Iod), Nitro, Cyano, Alkyl mit 1 bis  
4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Cyclo-  
15 propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclobutyl,  
Alkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl  
oder n-Butylsulfonyl, Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit  
1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  
1 bis 5 Halogenatomen, insbesondere mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1  
20 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogenatome  
vorzugsweise Fluor oder Chlor geeignet sind, und als Beispiel für Halogen-  
alkyl Trifluormethyl genannt wird.

R bedeutet vorzugsweise gegebenenfalls einfach oder mehrfach (zwei- bis  
25 dreifach), gleichartig oder verschieden substituiertes Phenyl oder Phen-  
oxy, wobei jeweils als Substituenten bevorzugt sind: Halogen, insbeson-  
dere Fluor, Chlor oder Brom; Cyano, Nitro sowie Halogenalkyl mit 1 bis  
2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogen-  
atomen, wobei als Halogenatome vorzugsweise Fluor oder Chlor geeignet  
30 sind und als Beispiel für Halogenalkyl Trifluormethyl genannt wird.

R<sup>1</sup> steht bevorzugt für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit  
1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
i-Propyl, sec.-Butyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und  
35 n-Decyl. R<sup>1</sup> kann außerdem für Cycloalkylreste stehen wie z.B. Cyclo-  
propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl,  
wobei besonders Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt seien.

Ebenfalls vorteilhafte Verbindungen sind solche, in denen R<sup>1</sup> für Cyclo-  
40 alkyl-Alkylreste mit insgesamt 4 bis 11 Kohlenstoffatomen, wie z.B. die  
Cyclopropylmethyl-, Cyclobutylmethyl-, Cyclopentylmethyl-, Cyclohexyl-  
methyl-, Cycloheptylmethyl-, Cyclopropylethyl-, Cyclobutylethyl-, Cyclo-  
pentylethyl- oder Cyclohexylethyl-Gruppe steht.

Außerdem kann  $R^1$  einen ggf. substituierten Phenylrest oder einen ggf. subst. Phenylalkylrest bedeuten, wobei Substituenten Halogen (hier vorzugsweise Fluor oder Chlor), Cyano, Nitro, Alkyl, Alkyloxy, Alkylthio-  
reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Halogenalkylreste mit 1  
05 bis 4 C-Atomen und 1 bis 9 Halogenatomen sein können. Als Beispiele seien die Benzyl-, die 4-Chlorbenzyl- und die 2,4-Dichlorbenzylgruppe genannt.

Weiterhin steht  $R^1$  für einen ggf. substituierten Phenoxyalkylrest oder einen ggf. substituierten Benzyloxyalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoff-  
10 atomen in der Alkylkette und bis zu 5 gleichen oder verschiedenen Substituenten am Phenylring, die Halogen (hier vorzugsweise Fluor oder Chlor), Cyano, Nitro, Alkyl, Alkyloxy, Alkylthio-  
reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil sowie Halogenalkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und 1 bis 9 Halogenatomen sein können.

15

Als Beispiele seien Phenoxyethyl, Phenoxypropyl, Phenoxybutyl, Phenoxy-  
pentyl, Phenoxyhexyl, Phenoxyheptyl, Phenoxyoctyl, Phoxynonyl, Phenoxy-  
decyl, p-Chlorphenoxyethyl, p-Chlorphenoxypropyl, p-Chlorphenoxybutyl,  
2,4-Dichlorphenoxyethyl, 2,4-Dichlorphenoxypropyl, 2,4-Dichlorphenoxy-  
20 butyl, Benzyloxyethyl, Benzyloxypropyl, Benzyloxybutyl, Benzyloxy-  
pentyl, Benzyloxyhexyl, Benzyloxyheptyl, Benzyloxyoctyl, Benzyloxynonyl und  
Benzyloxydecyl genannt.

$R^2$  und  $R^3$  stehen in Formel I unabhängig voneinander für niedere Alkyl-  
25 reste, wobei als Beispiele  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  und  $n-C_3H_7$  genannt werden.  $R^2$  und  $R^3$   
stehen außerdem gemeinsam für ein Diradikal der Formel  $-(CH_2)_m-$ , wobei  $m$   
für eine ganze Zahl von 2 bis 7, insbesondere 2 bis 6 steht.

Az steht in der Formel I für einen Azolylreste. Bevorzugt ist der  
30 1(1,2,4-Triazolyl)-Rest, der 1-Imidazolyl-Rest und der 1-Pyrazolyl-Rest.

Y steht in Formel I für die C=O-Gruppe sowie für das Strukturelement  
 $-CR^4-$  wobei  $R^4$  beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl,  
 $OR^5$

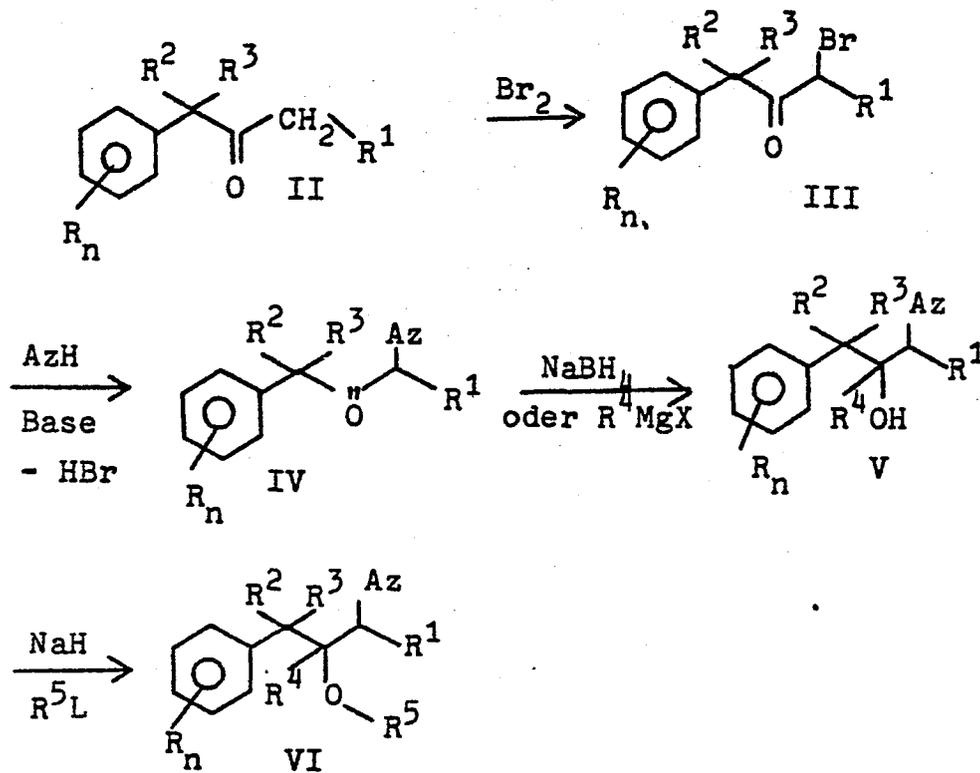
35 Butyl, Vinyl oder Allyl sein kann und als Beispiele für  $R^5$  Wasserstoff,  
Methyl, Ethyl, Propyl, Allyl, Benzyl, 4-Chlorbenzyl und 2,4-Dichlorbenzyl  
genannt werden.

40 Als biologisch annehmbare Salze der Azolverbindungen seien beispielsweise  
die Sulfate, Hydrogensulfate, Nitrate, Hydrochloride, Hydrobromide,  
p-Toluolsulfonate und Oxalate genannt.

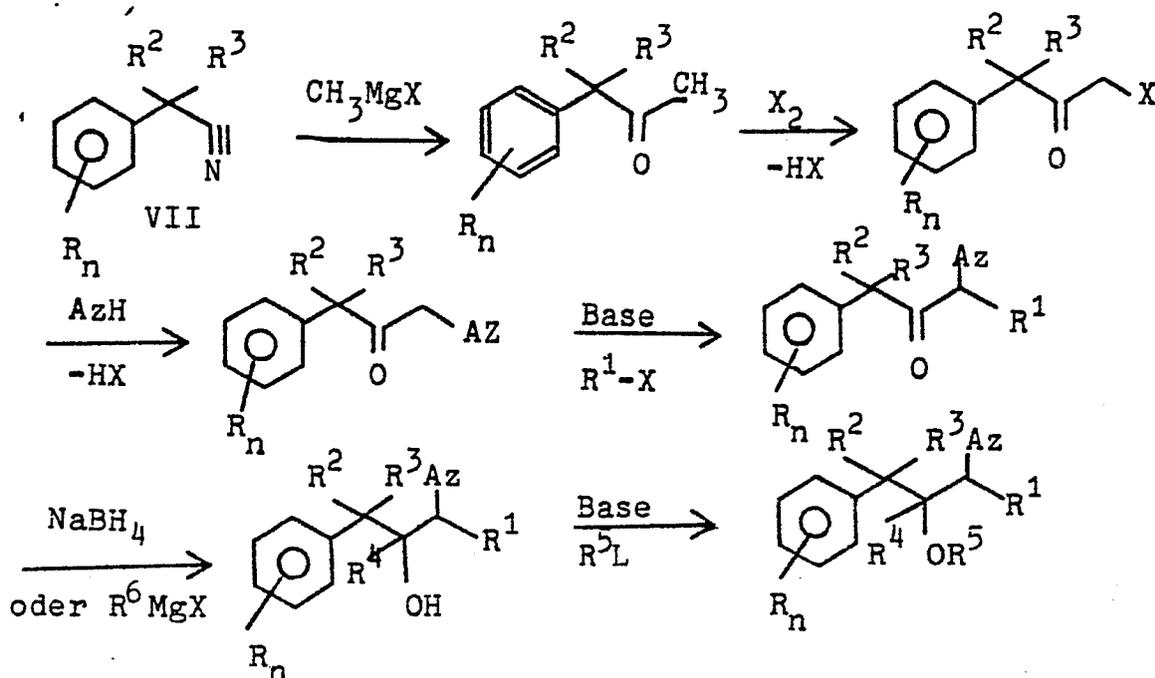
Erfindungsgemäße Metallkomplexe sind beispielsweise die Addukte von Zink oder Kupfer an die Verbindungen der Formel I, z.B.  $I \times 1/2 \text{CuCl}_2$  oder  $I \times 1/2 \text{ZnCl}_2$ .

05 Die Verbindungen der Formel lassen sich herstellen, indem man einem der Schemata A - E folgt:

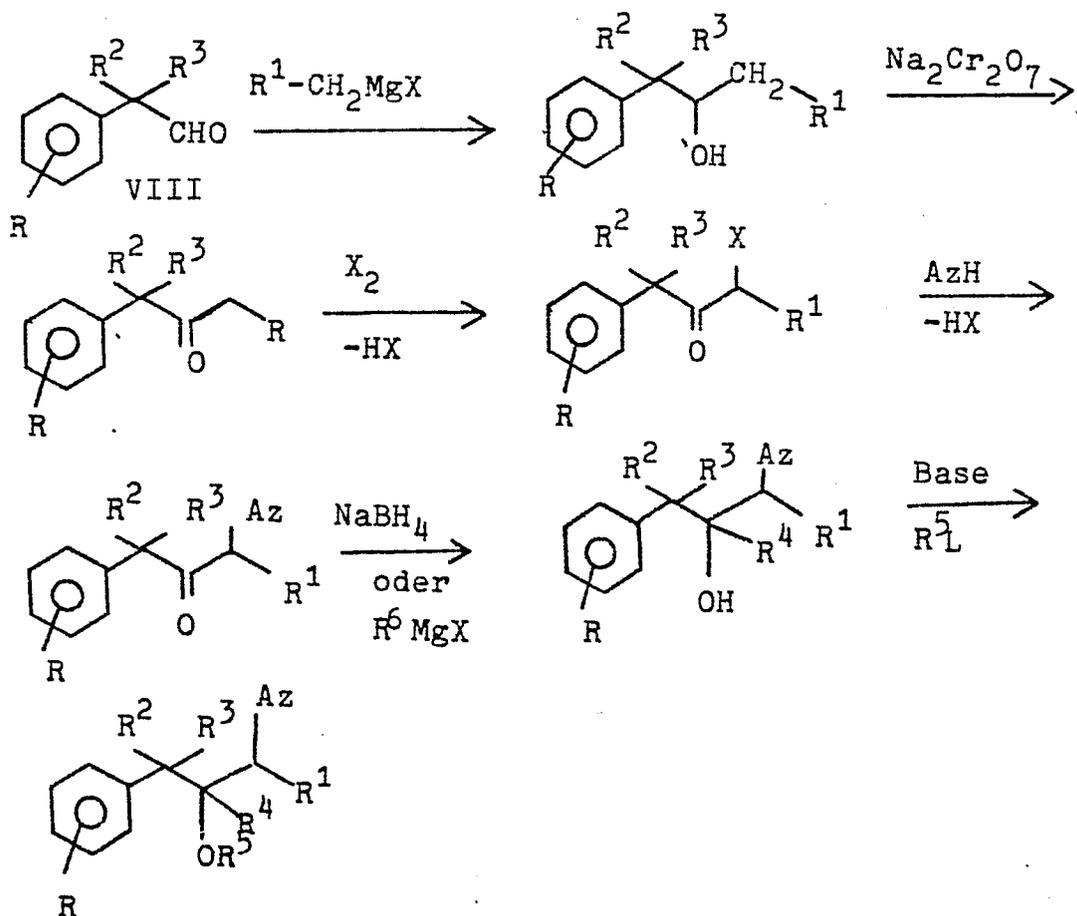
Schema A

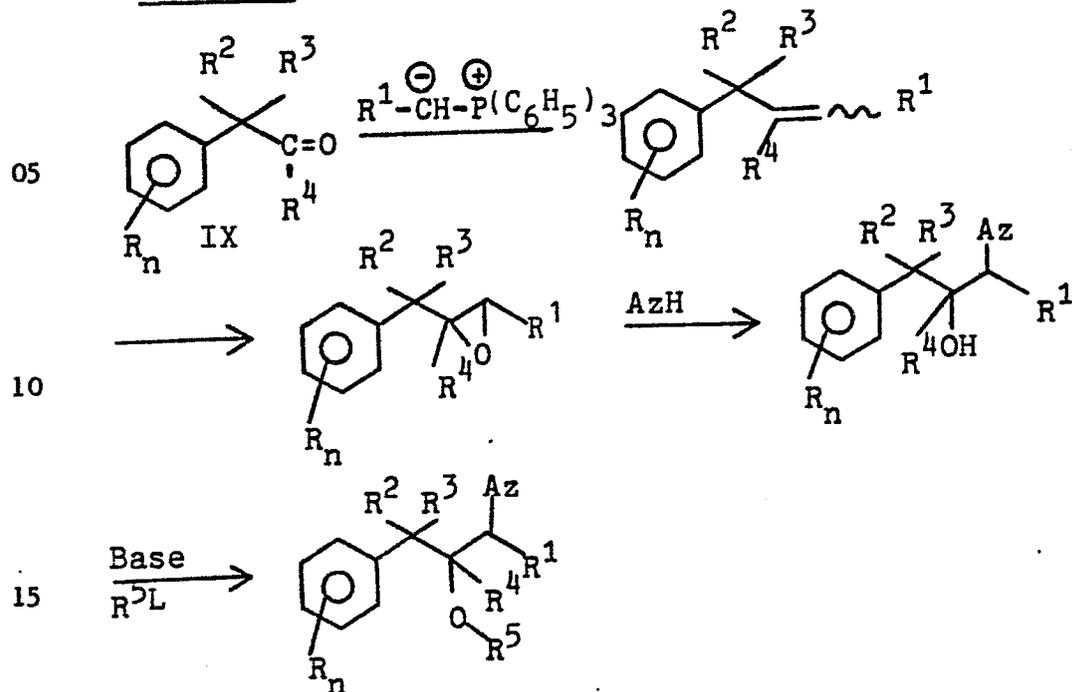
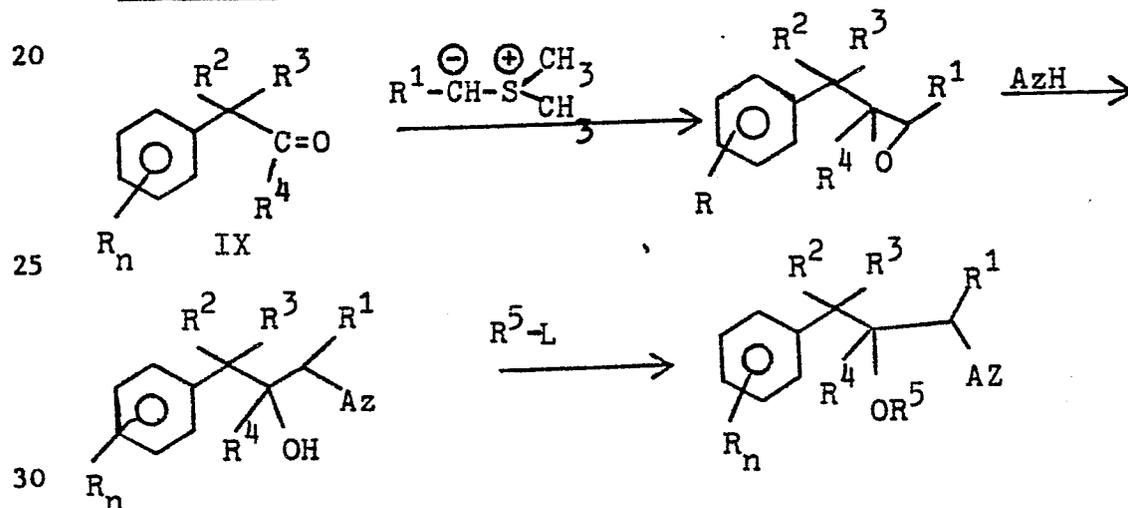


Schema B



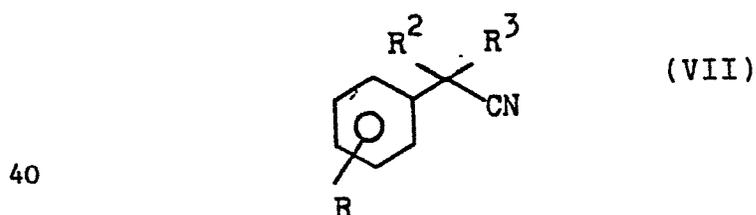
Schema C



Schema DSchema E

wobei R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , Y, L, Az und n die oben angegebene Bedeutung haben und X Chlor, Brom und Iod bedeuten.

35 Die Ausgangsstoffe der Formel VII



sind bekannt oder können auf literaturbekannte Weise (vgl. z.B. Rosz. Chem. 39., 1595 (1965)) dargestellt werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II und IX sind bekannt oder lassen sich unter Verwendung bekannter Methoden aus Nitrilen der Formel VII herstellen.

- 05 Aldehyde der Formel VIII, die als Ausgangsmaterial in Schema C dienen, sind bekannt oder lassen sich in bekannter Weise durch Reduktion aus den Nitrilen der Formel VII darstellen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten mindestens ein Chiralitätszentrum und können daher als Enantiomeren- bzw. Diastereomeregemische vorliegen. Die reinen Isomeren können entweder durch Auftrennung der Gemische oder durch gezielte Synthesen aus optisch reinen Ausgangsverbindungen sowie aus achiralen Vorläufern unter Verwendung chiraler Katalysatoren hergestellt werden.

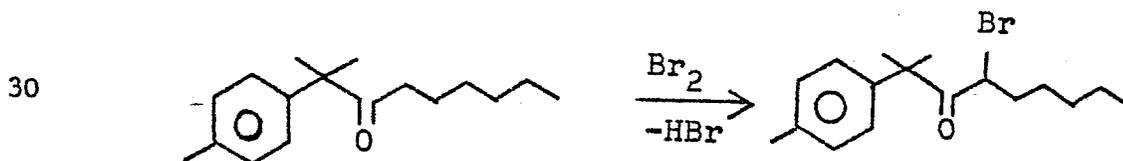
15

Die einzelnen Isomeren haben im allgemeinen unterschiedliche biologische Aktivität und sind als solche ebenso wie ihre Gemische Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 20 Die erfindungsgemäßen Komplexe und Säureadditionssalze sind durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel I mit Metallsalzen bzw. Säuren erhältlich. Sie sind meist kristalline Verbindungen mit guter Pflanzenverträglichkeit.

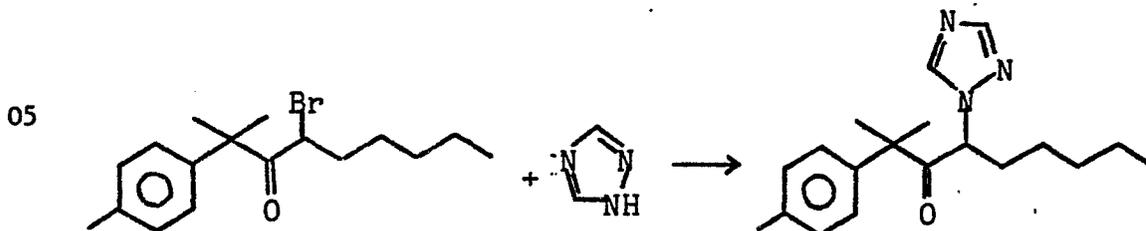
## 25 Herstellbeispiel

1a)



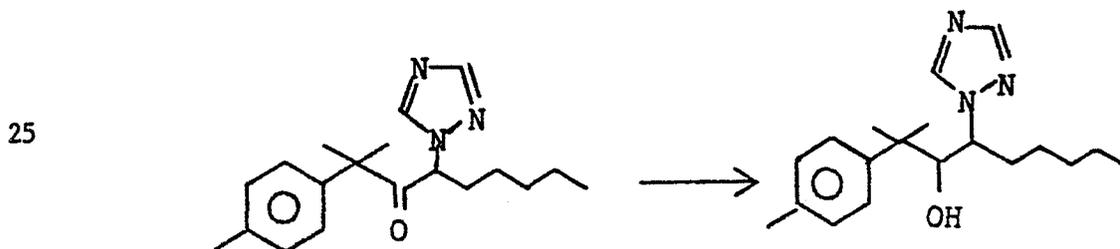
- 26,8 g (110 mmol) 2-Methyl-2-(4-Methylphenyl)-nonan-3-on werden in 50 ml Diethylether gelöst. Nach Zugabe von 0,1 g Aluminiumtrichlorid tropft man eine Lösung von 17,6 g (110 mmol) Brom in Diethylether zu und rührt bis zur weitgehenden Entfärbung des Reaktionsgemisches. Nach dem Waschen der organischen Phase mit 50 ml Eiswasser, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand destilliert. Man erhält 20,6 g (58 % d. Th.) 4-Brom-2-methyl-2-(4-methylphenyl)-nonan-3-on,  $K_p = 150^\circ\text{C}/0,5 \text{ mbar}$ .

1b)



10 28 g (90 mmol) 4-Brom-2-methyl-2-(4-methylphenyl)-nonan-3-on und 12,2 g  
 (180 mmol) 1,2,4-Triazol in 110 ml Aceton werden mit 20,7 g (150 mmol)  
 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird  
 vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck  
 15 verdampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die organi-  
 schen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrock-  
 net. Nach Kugelrohrdestillation erhält man 23,0 g (73 % d. Th.) 2-Methyl-  
 -2-(4-methylphenyl)-4-[1-(1,2,4-triazolyl)]-nonan-3-on als gelbliches Öl,  
 Kp = 140°C/0,4 mbar.

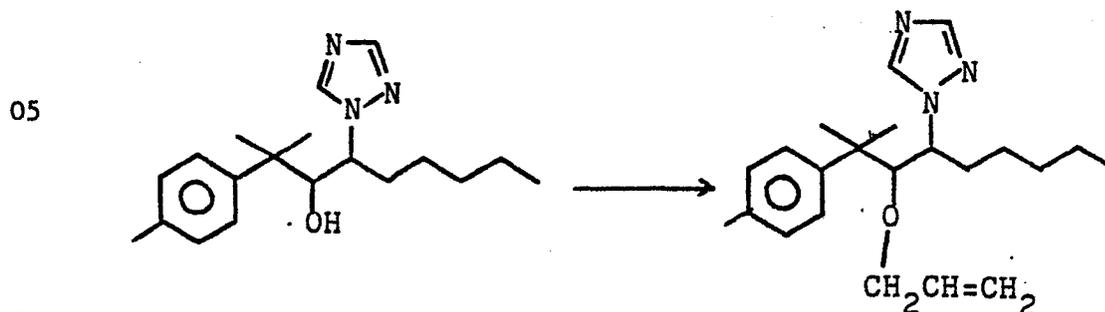
20 2)



30 11 g (35 mMol) 2-Methyl-2-(4-methylphenyl)-4-[1-(1,2,4-triazolyl)]-nonan-  
 -3-on werden in 100 ml Isopropanol gelöst. Unter Kühlung auf 5 bis 10°C  
 fügt man portionsweise 0,53 g (140 mMol) Natriumborhydrid zu und rührt  
 15 Stunden bei Raumtemperatur nach. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit  
 verdünnter Schwefelsäure, konzentriert unter vermindertem Druck, gibt den  
 35 Rückstand auf Eiswasser und extrahiert die wäßrige Phase mit Methylen-  
 chlorid. Nach dem Trocknen und Einengen des Lösungsmittels verbleibt ein  
 Rückstand, der unter vermindertem Druck destilliert wird.

Man erhält 8,5 g (69,5 % d. Th.) 3-Hydroxy-2-(4-methylphenyl)-2-methyl-4-  
 40 -[1-(1,2,4-triazolyl)]-nonan, Kp = 155 - 160°C/0,4 mbar.

3)



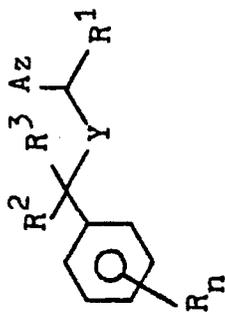
1,0 g (3,2 mMol) 3-Hydroxy-2-(4-methylphenyl)-2-methyl-4-[1-(1,2,4-triazolyl)]-nonan in 10 ml trockenem Diethylether werden mit 85 mg (3,5 mMol) Natriumhydrid versetzt und 10 Min. bei Raumtemperatur in einer Stickstoff-15 atmosphäre gerührt. Man gibt 1 g (8,3 mMol) Allylbromid zu und kocht 1 Stunde am Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser wird dreimal mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand ergibt nach Kugelrohrdestillation 1,0 g (94,5 % d. Th.) 3-Allyloxy-2-(4-methylphenyl)-2-methyl-4-[1-(1,2,4-triazolyl)]-nonan, 20 Kp 180 - 185°C/0,9 mbar.

Nach dem vorstehenden Herstellbeispiel können durch Wahl anderer Ausgangsstoffe und entsprechende Anpassung der Verfahrensbedingungen die nachstehend aufgelisteten Verbindungen erhalten werden.

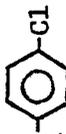
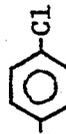
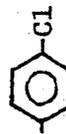
25

Soweit sie hergestellt wurden, sind ihre charakteristischen Siedepunkte angegeben oder, wenn solche nicht anzugeben waren, der äußere Aggregatzustand (Öl; Harz).

30 Die nicht charakterisierten Stoffe lassen aufgrund ihrer Struktur eine ähnliche biologische Wirkung erwarten wie die untersuchten Stoffe.



Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
4	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	200°C/0,5 mbar
5	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	180°C/0,5 mbar
6	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	190°C/0,3 mbar
7	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
8	4-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
9	4-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
10	4-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
11	4-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
12	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	150°C/0,3 mbar
13	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	165 - 172°C/0,3 mbar
14	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCO $\sim$ Imidazol	Imidazol	δl
15	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	δl
16	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	250°C/1 mbar
17	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
18	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
19	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
20	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
21	4-Cl	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol/HCl	
22	H	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
23	4-Cl	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
24	4-Cl	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
25	4-Cl	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
26	4-Cl	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
27	4-Cl	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	250°C/0,4 mbar
28	4-Cl	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
29	4-Cl	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	200°C/0,5 mbar
30	4-Cl	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
31	4-Cl	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	200°C/0,4 mbar
32	4-Cl	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
33	4-Cl		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
34	4-Cl		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	Harz
35	4-Cl		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
36	4-Cl		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	Harz

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
37	4-Cl		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	Fp. 126°C Zers.
38	4-Cl	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	öl
39	4-Cl	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
40	4-Cl	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
41	4-Cl	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
42	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
43	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	Kp 140°C/0,3 mbar
44	3-CF <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	Kp 140°C/0,2 mbar
45	3-CF <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	Kp 130°C/0,4 mbar
46	4-Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
47	4-Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	öl
48	4-Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCO	Triazol	öl
49	4-Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
50	4-Br	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
51	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
52	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
53	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
54	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
55	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
56	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
57	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
58	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	

Phys. Daten

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
59	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	C=O	Imidazol	
60	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C=O	Imidazol	
61	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	HCOH	Imidazol	
62	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	HCOH	Imidazol	
63	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	HCOH	Imidazol	
64	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	HCOH	Imidazol	
65	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C=O	Triazol	
66	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C=O	Triazol	
67	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	C=O	Triazol	
68	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C=O	Triazol	
69	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	HCOH	Triazol	
70	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	HCOH	Triazol	
71	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	HCOH	Triazol	
72	4-OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	HCOH	Triazol	
73	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C=O	Imidazol	200°C/0.4 mbar
74	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C=O	Imidazol	ö1
75	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	C=O	Imidazol	
76	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C=O	Imidazol	ö1
77	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	HCOH	Imidazol	
78	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	HCOH	Imidazol	
79	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	HCOH	Imidazol	ö1
80	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	HCOH	Imidazol	ö1
81	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C=O	Triazol	

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
82	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	C=O	Triazol	
83	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	C=O	Triazol	öl
84	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C=O	Triazol	öl
85	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	HCOH	Triazol	
86	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	HCOH	Triazol	
87	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	HCOH	Triazol	öl
88	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	HCOH	Triazol	öl
89	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
90	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Triazol	
91	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Triazol	
92	4-Cl	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
93	4-Cl	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Triazol	
94	4-Cl	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Triazol	
95	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
96	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
97	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
98	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Triazol	
99	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C-OH	Imidazol	
100	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Imidazol	
101	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	≡ C-OH	Imidazol	
102	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Imidazol	
103	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -C-OH	Imidazol	

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
104	4-Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		CH <sub>3</sub> -C-OH	Imidazol	
105	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
106	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
107	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Imidazol	
108	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
109	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
110	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
111	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
112	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
113	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
114	4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	Az	Phys. Daten
115	4-Cl	$-(CH_2)_3-O-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
116	4-Cl	$-(CH_2)_4-O-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Imidazol	
117	4-Cl	$-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
118	4-Cl	$-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
119	4-Cl	$-(CH_2)_3-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
120	4-Cl	$-(CH_2)_3-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	
121	4-Cl	$-(CH_3)_4-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	Triazol	
122	4-Cl	$-(CH_3)_4-O-CH_2-$ 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HCOH	Triazol	

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau, sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

15

*Erysiphe graminis* (echter Mehltau) in Getreide,  
*Erysiphe cichoracearum* an Kürbisgewächsen,  
*Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,  
*Uncinula necator* an Reben,

20

*Puccinia*-Arten an Getreide,  
*Rhizoctonia solani* an Baumwolle,  
*Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr,  
*Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln,  
*Septoria nodorum* an Weizen,

25

*Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,  
*Cercospora musae* an Bananen,  
*Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen, Gerste,  
*Pyricularia oryzae* an Reis,  
*Hemileia vastatrix* an Kaffee,

30

*Alternaria solani* an Kartoffeln, Tomaten.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt z.B. prophylaktisch, d.h. vor der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze; bereits befallene Pflanzen bzw. Kulturen können durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel häufig gerettet werden.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem vorgesehenen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in

bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als  
05 Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür z.B. in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Ton-  
10 erden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff.

Die Aufwandmenge kann je nach den Umständen z.B. zwischen 0,02 und 3 kg  
20 Wirkstoff je ha betragen. Die neuen Verbindungen können auch zur Bekämpfung holzerstörender Pilze wie Coniophora puteanea und Polystictus versicolor, z.B. als fungizid wirksame Bestandteile öliger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz gegen holzverfärbende Pilze eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt in der Weise, daß man das Holz mit diesen Mitteln  
25 behandelt, beispielsweise tränkt oder anstreicht.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprü-  
30 hen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur  
35 Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol  
40

Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

- 05 III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 10 IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 6 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15
- V. 80 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 12 werden den mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 20
- VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 13 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 25
- VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 30
- VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 35
- 40 IX. 20 Teile der Verbindung Nr. 6 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-

-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des Wirkungsspektrums.

10 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind  
15 beispielsweise:

- Schwefel,  
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie  
· Ferridimethyldithiocarbamat  
20 Zinkdimethyldithiocarbamat  
Zinkethylenbisdithiocarbamat  
Manganethylenbisdithiocarbamat  
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat  
Tetramethylthiuramdisulfide  
25 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)  
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)  
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid  
30 Nitroderivate, wie  
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat  
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,  
35 heterocyclische Strukturen, wie  
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin  
O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat  
40 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)  
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin  
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester

- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol  
2-(Furyl-(2)-benzimidazol  
2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol  
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid  
05 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid  
N-Trichlormethyl-phthalimid
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid  
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 10 2-Rhodammethylthiobenzthiazol  
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol  
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone  
Pyridin-2-thio-1-oxid  
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
- 15 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid  
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid  
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 20 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid  
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid  
2-Methyl-benzoesäure-anilid  
2-Iod-benzoesäure-anilid
- 25 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal  
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan  
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- 30 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin  
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin  
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol  
1[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-triazol  
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff
- 35 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol  
 $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin  
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
- 40 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

sowie verschiedene anderen Strukturgruppen zugerechnete Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat

3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid

Hexachlorbenzol

05 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,

DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton

DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester

5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin

10 3-(3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion

3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin

N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid.

#### Anwendungsbeispiel 1

15

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar"  
werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermit-

20 tel in der Trockensubstanz enthält, besprüht und 24 Stunden nach dem An-  
trocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus

(Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden  
anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75

bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wird das

25 Ausmaß der Mehлтаuentwicklung ermittelt.

Bewertung:

0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis

5 = Totalbefall

A = leichter Blattschaden

B = mittlerer Blattschaden

C = starker Blattschaden

T = Totalschaden

30

Wirkstoff Nr. nach der Tab.	Befall der Blätter nach Applikation von .... %iger Wirkstoffbrühe		
	0,025	0,006	0,0015
05			
1	1	2	2
2	0	1	0
6	0A	0A	3
13	0A	1	3
10			
22	0	0	1
31	0	0	3
36	1	1	2
43	0A	0	1
45	0	0	2
15			
47	0	1	2
48	0A	0	1
Vergleichsmittel bekannt aus EP 55 833 Wirkstoff Nr. 14	2	2	3-4
20			
Unbehandelt		4-5	

Anwendungsbeispiel 2

## 25 Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Jubilar" werden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach werden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimen die Sporen aus und die Keimschläuche dringen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen werden anschließend mit wäßrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthalten, tropfenartig gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

## Bewertung:

40 0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis  
5 = Totalbefall

A = leichter Blattschaden  
B = mittlerer Blattschaden  
C = starker Blattschaden  
T = Totalschaden

Wirkstoff Nr. nach der Tab.	Befall der Blätter nach Applikation von 0,025 %iger Wirkstoffbrühe
05 13	2
22	1
28	2
36	1
Vergleichsmittel bekannt aus EP 55 833	3-4A
10 Wirkstoff Nr. 14	
Unbehandelt	5

15 Anwendungsbeispiel 3Wirksamkeit gegen *Botrytis cinerea* an Paprika

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" werden, nachdem sich 4 20 bis 5 Blätter gut entwickelt haben, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes *Botrytis cinerea* besprüht und bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 25 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedecken.

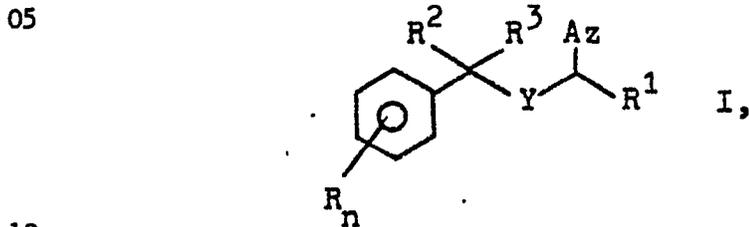
## Bewertung:

- 30 0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis  
5 = Totalbefall

Wirkstoff Nr.	Befall der Blätter nach Applikation von 0,05 %iger Wirkstoffbrühe
35 22	2
25	2
27	2
40 Vergleichsmittel bekannt aus EP 55 833	5
Wirkstoff Nr. 14	
Unbehandelt	5

Patentansprüche

1. Azolverbindung der Formel I,



in welcher

15  $R_n$  bis zu 5 gleiche oder verschiedene Substituenten bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Nitro, Cyano, ggf. substituiertes Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy oder Wasserstoff,

20  $R^1$  einen ggf. verzweigten Alkylrest, einen Cycloalkylrest, einen Cycloalkylalkylrest, einen ggf. substituierten Arylrest, einen ggf. substituierten Aralkylrest, einen ggf. substituierten Aryloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Benzyloxyalkylrest, einen ggf. substituierten Alkenylrest oder einen ggf. substituierten Alkinylrest bedeutet,

25  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Alkyl oder gemeinsam ein Diradikal der Formel  $-(CH_2)_m-$  bedeuten, wobei m für eine ganze Zahl von 2 bis 7 steht,

30 Az 1-(1,2,4-Triazolyl), 4-(1,2,4-Triazolyl), 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl oder 1-Benzimidazolyl bedeutet,

Y  $\begin{matrix} \diagup & & \diagdown \\ -C- & \text{oder} & C \\ \parallel & & \diagup \quad \diagdown \\ O & & R^4 \quad OR^5 \end{matrix}$  bedeutet, wobei

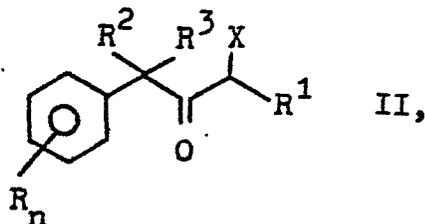
35  $R^4$  Wasserstoff,  $C_1-$  bis  $C_4-$ Alkyl, Vinyl oder Allyl und

$R^5$  Wasserstoff,  $C_1-$  bis  $C_3-$ Alkyl, ggf. subst. Alkenyl, ggf. subst. Alkinyl oder ggf. subst. Benzyl bedeutet.

2. Die biologisch annehmbaren Salze oder Komplexverbindungen der Verbindungen gemäß Anspruch 1.

40 3. Verfahren zur Herstellung von Azolverbindungen gemäß Anspruch 1 bzw. 2, in denen Y die  $-CO-$ Gruppe ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes  $\alpha$ -Halogenketon der Formel II

05



10 in der X für Chlor, Brom oder Iod steht, bei einer ausreichenden  
Temperatur unterhalb von etwa 100°C mit einem entsprechenden Azol  
umsetzt.

4. Verfahren zur Herstellung von Azolverbindungen gemäß Formel I, in der  
15 'Y die -CHOH-Gruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ver-  
bindung der Formel I, in der Y die CO-Gruppe bedeutet, bei einer aus-  
reichenden Temperatur unterhalb von etwa 100°C entweder mit einem  
komplexen Hydrid oder mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkataly-  
sators behandelt.

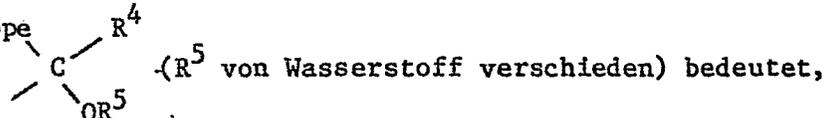
20 5. Verfahren zur Herstellung von Azolverbindungen gemäß Formel I, in der  
Y die Gruppe



25 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel I, in der  
Y die CO-Gruppe bedeutet, mit einer entsprechenden Grignardverbindung  
R<sup>4</sup>-MgHal, in der Hal Chlor, Brom oder Iod bedeutet, gegebenenfalls in  
Gegenwart eines Magnesium- oder Tetraalkylammoniumhalogenids unter-  
halb von etwa 100°C umsetzt und das so entstandene Alkoholat zum ter-  
tiären Alkohol hydrolysiert.

30

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I, in der  
Y die Gruppe



35

dadurch gekennzeichnet, daß man den nach Anspruch 5 erhaltenen  
tertiären Alkohol in das Alkalisalz oder das quartäre Ammoniumsalz  
überführt und dieses mit einem entsprechenden Alkylierungsmittel  
L-R<sup>5</sup>, in der in der L für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe  
steht, unterhalb von 100°C umsetzt.

40

7. Pflanzenbehandlungsmittel, enthaltend eine Verbindung gemäß An-  
spruch 1 oder 2.

8. Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 auf diese einwirken läßt.
- 05 9. Verfahren zur vorbeugenden Behandlung von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 auf Pflanzen, deren Saatgut oder deren Anbaufläche einwirken läßt.
10. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 mit mindestens einem festen oder flüssigen Trägerstoff, oberflächenaktiven Mittel und ggf. weiteren, als Pflanzenbehandlungsmittel wirksamen Stoff mischt.



EP 84106861.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X, D	EP - A1 - 0 055 833 (BAYER AG) * Patentansprüche * --	1, 2, 4, 7-10	C 07 D 249/08 C 07 D 231/12 C 07 D 233/60
A, D	DE - A1 - 3 048 266 (BAYER AG) * Patentansprüche * --	1-3, 7-10	C 07 D 235/06 A 01 N 43/64 A 01 N 43/50
A	DE - A1 - 3 011 258 (BASF AG) * Patentansprüche 1-3 *	1, 2, 7-10	A 01 N 43/52 A 01 N 43/56
A	DE - A1 - 3 140 276 (BAYER AG) * Patentansprüche 1, 4-7 *	1, 2, 7-10	
A	DE - A1 - 3 003 933 (BASF AG) * Patentansprüche 1-3 * -----	1, 2, 7-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )  C 07 D 249/00 C 07 D 231/00 C 07 D 233/00 C 07 D 235/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 17-09-1984	Prüfer BRUS
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument